

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/042597 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 259/08,
8/06, 291/18, 8/00AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052621

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Oktober 2004 (22.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 51 812.6 30. Oktober 2003 (30.10.2003) DE(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMER-
FORSCHUNG DRESDEN e.V. [DE/DE]; Hohe Str. 6,
01069 Dresden (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MODIFIED PERFLUOROPLASTICS, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE PERFLUOR-KUNSTSTOFFE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemistry and more particularly to modified perfluoroplastics that can be used in tribomaterials, for example, and a method for the production thereof. The aim of the invention is to create modified perfluoroplastics which result in comparable gliding properties and improved wear resistances when processed in structural parts as well as a simple and efficient method for the production thereof. Said aim is achieved by modified perfluoroplastics comprising modified perfluoropolymers whose surface is simultaneously provided with -COOH- groups and/or -COF- groups and reactive perfluoroalkyl-(peroxy-) radical centers, additional low-molecular and/or oligomeric and/or polymeric substances and/or olefinically unsaturated monomers and/or oligomers and/or polymers being coupled via the groups and/or to the centers. Said aim is further achieved by a method for the production of modified perfluoroplastics, in which modified perfluoropolymers that are simultaneously provided with COOH-groups and/or -COF- groups and reactive perfluoroalkyl-(peroxy-) radical centers are reacted with other substances by means of substitution reactions and/or addition reactions and/or radical reactions.

(57) Zusammenfassung: Modifizierte Perfluor-Kunststoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft modifizierte Perfluor-Kunststoffe, die beispielsweise in Tribowerkstoffen zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Aufgabe der Erfindung ist es, modifizierte Perfluor-Kunststoffe anzugeben, welche in Bauteilen verarbeitet zu vergleichbaren Gleiteigenschaften und verbesserten Verschleissfestigkeiten führen, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur ihrer Herstellung. Die Aufgabe wird gelöst durch modifizierte Perfluor-Kunststoffe, bestehend aus modifizierten Perfluorpolymeren, deren Oberfläche gleichzeitig -COOH- und/oder COF-Gruppen und reaktive Perfluoroalkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, wobei über die Gruppen und/oder an die Zentren weitere niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Substanzen und/oder olefinisch ungesättigte Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere gekoppelt sind. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten Perfluor-Kunststoffen, bei dem modifizierte Perfluorpolymere, die gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoroalkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, durch Substitutionsreaktionen und/oder durch Additionsreaktionen und/oder durch Radikalreaktionen reaktiv mit weiteren Substanzen umgesetzt werden.

WO 2005/042597 A1

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

1

Modifizierte Perfluor-Kunststoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft modifizierte Perfluor-Kunststoffe, die beispielsweise in Tribowerkstoffen zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

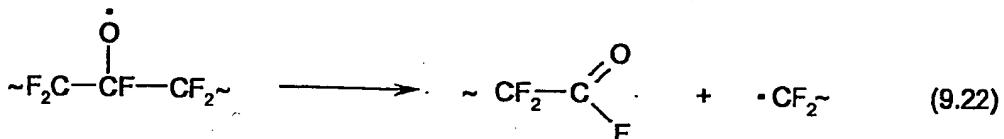
„Bei der Suche nach geeigneten Polymermaterialien für den Kernreaktorbau wurde festgestellt, daß PTFE – im Gegensatz zu seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität – außerordentlich strahlenempfindlich ist. Es wird sowohl unter internen Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff schon bei geringer Energiedosis abgebaut, bereits bei 0,2 bis 0,3 kGy spröde und bei < 100 kGy bröckelig. ... Ab etwa 360°C wird der rein strahlenchemische Abbau merklich von einem thermischen überlagert. ...“

Wegen des stochastischen Verlaufs des strahlenchemischen Abbaus entstehen Reaktionsprodukte mit einem breiten Kettenlängenspektrum. ...

Bei Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff werden aus den zunächst entstehenden Perfluoralkylradikalen Peroxy- und Alkoxyradikale gebildet...“

Über die Zwischenstufe der Bildung des Alkoxyradikals wird das endständige Perfluoralkylradikal unter Kettenverkürzung und Bildung von Carbonyldifluorid schrittweise abgebaut...“

Dagegen entstehen aus den seitensständigen Alkoxyradikalen Perfluoralkansäurefluoride und endständige Perfluoralkyrradikale ...



... In sehr geringen Mengen werden auch perfluorierte Disäuren gebildet, da an einer Perfluorcarbonkette auch zwei seltenständige Radikalzentren entstehen können...

... Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiladhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wäßrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren läßt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomiert, aufschwimmt oder sich absetzt.

Durch die Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Energiedosis von etwa 100 kGy wird aus den faserig-filzigen Polymerisaten infolge partiellen Abbaus der Polymerketten ein rieselfähiges Feinpulver erhalten. Dieses Pulver enthält noch lockere Agglomerate, die leicht zu Primärteilchen mit < 5 µm Partikeldurchmesser zerteilt werden können. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Reaktanten werden funktionelle Gruppen in das Polymere eingebaut. Erfolgt die Bestrahlung in Luft, so werden nach Gl. (9.22) (und anschließender Hydrolyse der -COF-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit) Carboxylgruppen erhalten. Wird vor der Bestrahlung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ zugemischt, dann sind S-haltige Gruppen zu erzielen. Diese funktionellen Gruppen mindern die Hydrophobie und Organophobie des PTFE so wesentlich, daß die gewonnenen Feinpulver gut mit anderen Medien homogenisiert werden können. Die positiven Eigenschaften des PTFE, wie die exzellenten Gleit-, Trenn- und Trockenschmiereigenschaften sowie die hohe chemische und thermische Stabilität, bleiben erhalten. Carboxyl- und Sulfogruppen, an die perfluorierte Kette gebunden, besitzen ebenfalls hohe chemische Inertheit...

Wegen der unlöslichkeit des PTFE und seiner Abbauprodukte (mit Ausnahme der sehr niedermolekularen Produkte) können die üblichen Methoden der Molmassenbestimmung nicht angewandt werden. Die Molmassenbestimmung muß auf indirektem

Wege erfolgen.“ [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]

Nachteilig wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus. Durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkalialkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung zu erreichen. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten - so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; Ferse et al. DD-PS 146 716 (1979)]. Beim Lösen der Matrixkomponente ist das PTFE-Feinpulver eliminierbar bzw. wird zurück erhalten.

Obwohl in den Einsatzgebieten von PTFE-Feinpulver eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht wird, ist die Unverträglichkeit, die Unlöslichkeit, die lockere Kopplung und auch inhomogene Verteilung für viele Einsatzgebiete von Nachteil.

Weiterhin bekannt sind gepropfte fluorhaltige Kunststoffe (US 5,576,106), die aus fluorhaltigen Kunststoffpartikeln bestehen, an deren Oberfläche eine nichthomopolymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung angepropft ist. Dabei können die nichthomopolymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen Säuren, Ester oder Anhydride sein.

Hergestellt werden diese gepropften fluorhaltigen Kunststoffe indem das mittels Schmelzverfahren hergestellte fluorhaltige Kunststoffpulver in Gegenwart der ethylenisch ungesättigten Verbindung einer Quelle von ionisierender Strahlung ausgesetzt wird. Dabei erfolgt die Anbindung der ethylenisch ungesättigten Verbindungen an die Oberfläche der fluorhaltigen Kunststoffpartikel.

Aufgabe der Erfindung ist es, modifizierte Perfluor-Kunststoffe anzugeben, welche in Bauteilen verarbeitet zu vergleichbaren Gleiteigenschaften und verbesserten

Verschleißfestigkeiten führen und dadurch eine höhere Lebensdauer der Bauteile erreichbar ist, und weiterhin ein einfaches und leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung derartiger modifizierter Perfluor-Kunststoffe anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die modifizierten Perfluor-Kunststoffe bestehen aus unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten Perfluorpolymeren, deren Oberfläche gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, wobei über einige oder alle Gruppen und/oder an einige oder alle Zentren durch nachfolgende Reaktionen weitere niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Substanz(en) und/oder olefinisch ungesättigte Monomer(e) und/oder olefinisch ungesättigte Oligomer(e) und/oder olefinisch ungesättigte Polymer(e) oder Gemische davon gekoppelt sind.

Vorteilhafterweise ist das Perfluorpolymer unter Sauerstoffeinfluss mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy, noch vorteilhafterweise von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert.

Ebenfalls vorteilhafterweise ist als Perfluorpolymer PTFE eingesetzt.

Von Vorteil ist auch, dass die nachfolgenden Reaktionen Radikalreaktionen und/oder Substitutionsreaktionen und/oder Additionsreaktionen sind.

Auch von Vorteil ist es, wenn an die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch ungesättigte Oligomer(e) oder olefinisch ungesättigte Polymer(e) durch (Co-)Polymerisation und/oder durch Ppropfung gekoppelt sind.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF- Gruppen Substanzen an die entstandenen Ester- und/oder Amidgruppen, an die vorteilhafterweise mindestens eine weitere funktionelle Gruppe gebunden ist, gekoppelt sind.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

5

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF- Gruppen aliphatische Aminoverbindungen und/oder aromatische Aminoverbindungen und/oder Alkylaryl-Aminoverbindungen mit mindestens einer weiteren primären und/oder sekundären Aminogruppe oder mindestens einer weiteren reaktiven oder reaktiv modifizierbaren oder reaktiv aktivierbaren funktionellen Gruppe gekoppelt sind.

Und auch vorteilhaft ist es, wenn als weitere, reaktive oder reaktiv modifizierbare oder reaktiv aktivierbare funktionelle Gruppe Carbonsäureanhydrid, Carbonsäureanhydrid-Derivat, die auch als Dicarbonsäure- und/oder Carbonsäurehalbester-Verbindung zum Anhydrid recyclisierbar sind, -COOH, -CO-Halogen, -COOR, -CO-OOR, -O-CO-OR, -SO₃H, -SO₂NRR*, -SO₂N₃, -SO₂-Halogen, aliphatische und/oder aromatische -OH, aliphatische und/oder aromomatische -SH, (Meth-)Acrylester, (Meth-)Acrylamid-Derivat, (Meth-)Allyl und andere olefinisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen und/oder Polymere, Cyanhydrin, -NCO, -NH-CO-OR, -NH-CS-OR, -NR*-CO-NR**R***, -NR*-CS-NR**R***, -CHO, -COR gekoppelt sind, wobei R, R*, R** und/oder R*** Alkyl-X_m, Aryl-X_n oder Alkyaryl-X_o bedeuten oder wobei R, R*, R** und/oder R*** an N gebunden auch H bedeuten kann und wobei X gleiche oder auch verschiedene funktionelle Gruppen bedeuten und bei m, n und o mit Zahlen größer/gleich 0 bedeuten.

Von Vorteil ist es auch, wenn an die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch ungesättigte Oligomere oder olefinisch ungesättigte Polymere durch (Co-)Polymerisation und/oder durch Ppropfung gekoppelt sind und über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF- Gruppen Substanz(en) an die entstandenen Ester- und/oder Amidbindungen gekoppelt sind und über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF-Gruppen aliphatische Aminoverbindungen und/oder aromatische Aminoverbindungen und/oder Alkylaryl-Aminoverbindungen mit mindestens einer weiteren primären und/oder sekundären Aminogruppe oder mindestens einer weiteren reaktiven oder reaktiv modifizierbaren oder reaktiv aktivierbaren funktionellen Gruppe gekoppelt sind.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

6

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von modifizierten Perfluorkunststoffen werden unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierte Perfluorpolymere, die gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, durch Substitutionsreaktionen und/oder durch Additionsreaktionen und/oder durch Radikalreaktionen reaktiv mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanz(en) und/oder olefinisch ungesättigten Monomer(en) und/oder olefinisch ungesättigten Oligomer(en) und/oder olefinisch ungesättigten Polymer(en) umgesetzt.

Vorteilhafterweise wird das Perfluorpolymer strahlenchemisch mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy, noch vorteilhafterweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy modifiziert.

Weiterhin vorteilhafterweise wird als Perfluorpolymer PTFE in kompakter oder Pulverform eingesetzt.

Ebenfalls vorteilhafterweise wird das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer als Pulver durch nachfolgendes Tempem bei niedrigen Temperaturen, noch vorteilhafterweise unter Luft unter Erhalt der -COF-Gruppen und der reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren behandelt.

Es ist von Vorteil, wenn das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer mit olefinisch ungesättigten Monomer(en) und/oder olefinisch ungesättigten Oligomer(en) und/oder olefinisch ungesättigten Polymer(en) umgesetzt wird.

Auch ist es von Vorteil, wenn die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanz(en), die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Uretdiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemischen Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

7

Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanz(en), die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.

Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanz(en), die Hydroxygruppen und/oder Epoxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.

Ebenfalls ist es von Vorteil, wenn die -COF-Gruppen mit einer Lactamverbindung oder einer Alkoholverbindung umgesetzt werden.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanz(en), die Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Uretdiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen ≥ 200°C reaktiv umgesetzt werden.

Und ebenfalls ist es von Vorteil, wenn das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren mit olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder olefinisch ungesättigten Oligomeren und/oder olefinisch ungesättigten Polymeren umgesetzt wird und die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

8

Urethangruppen und/oder Uretdiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden oder die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die Hydroxygruppen und/oder Epoxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden oder die -COF-Gruppen mit einer Lactamverbindung oder einer Alkoholverbindung umgesetzt werden.

Bei der vorteilhafterweise strahlenchemischen Modifizierung von Perfluoropolymer entstehen der reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren, die überraschenderweise zur Kopplung von Monomere(n) und/oder Polymere(n) durch Radikalreaktionen, die zu Substitutionsreaktionen und/oder zu Additionsreaktionen befähigt sind. Mit einer Plasmabehandlung können oberflächlich ähnliche reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren erzeugt und für diese Kopplungsreaktion eingesetzt werden, jedoch sind diese reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren in ihrer Verteilung und Dichte im Vergleich zu den strahlenchemisch hergestellten reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren nicht optimal. So konnte über IR-Spektroskopie nach der PTFE-Mikropulvermodifizierung mit Monomeren in Lösung nach der Abtrennung und Reinigung dieser PTFE-Mikropulver eine chemische Kopplung von Homo-, Co- oder Terpolymeren je nach Einstellung des Modifizierungsansatzes nachgewiesen werden, d. h. die Polymerketten waren über Extraktion vom PTFE nicht mehr abtrennbar. Im Vergleich zu PTFE-Mikropulver ohne reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren oder auch in Gegenwart von ungebundenen Radikal-Initiatoren bildeten sich keine modifizierten PTFE-Mikropulver; das PTFE-Mikropulver konnte in Substanz quantitativ und unverändert abgetrennt werden.

Bei der erfindungsgemäßen Lösung werden an die gleichzeitig vorliegenden reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren und -COOH- und/oder -COF-Gruppen Monomere und/oder Polymere oder deren Gemische gepropft/chemisch gekoppelt.

Entsprechend der anpolymerisierten Ppropfaststruktur ist für den Fachmann jeweils ableitbar, ob über eine Kompatibilisierung und/oder in einer folgenden chemischen

Umsetzung/Modifizierung mit Polymeren die Einbindung/Kompatibilisierung dieser modifizierten Perfluor-Kunststoffe mit der Matrix realisiert wird, die zu einer Verbesserung der Material- und der Gleitreibungseigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen aus reinem Perfluorpolymer und Kunststoffen führt.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass an die über eine Ester- und/oder Amidbindung an die modifizierten Perfluor-Kunststoffe gekoppelten Substanzen mit mindestens einer weiteren, reaktiven oder reaktiv modifizierbaren oder reaktiv aktivierbaren funktionellen Gruppe Polymere ankoppelbar sind und/oder über eine Polymeraufbaureaktion aus niedermolekularen Substanzen Polymerketten am modifizierten Perfluor-Kunststoff, bevorzugt als Pulver, ankoppelbar sind, die zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Ausgangsstoffen und den physikalischen Mischungen mit reinen Perfluor-Kunststoffen führt.

Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es weiter vorteilhaft, die modifizierten Perfluor-Kunststoffe, die mit Monomeren und/oder Polymeren oder deren Gemischen gekoppelt sind, gleichzeitig als Speichermedium für PFPE-Additive (PFPE - Perfluorpolyether) zu nutzen, das mit der Matrix unverträglich ist und zur Erniedrigung des Reibungskoeffizienten bei gleichzeitiger Erhöhung der Verschleißfestigkeit beiträgt.

Erfindungsgemäß hergestellt werden die erfindungsgemäßen modifizierten Perfluor-Kunststoffe, indem beispielsweise PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon) und PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon) an Luft mit 500 kGy bestrahlt werden. Während der Bestrahlung in 50 kGy-Schritten unter Sauerstoffeinfluss zum Abbau zu einem PTFE-Mikropulver werden reaktive PTFE-Radikal-Zentren und -COOH- und/oder -COF-Gruppen erzeugt. Diese reaktiven PTFE-Radikal-Zentren werden nach dem Stand der Technik durch Tempern bei höheren Temperaturen beseitigt, da dies zur Stabilisierung des PTFE-Mikropulver dient. Ebenfalls wurden die -COF-Gruppen beim Tempern durch Einfluss der Luftfeuchtigkeit weitgehend zu den -COOH-Gruppen umgewandelt.

Nach der vorliegenden Erfindung wird das Temperiern nur bei niedrigen Temperaturen und unter Luft so durchgeführt, dass die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren und vorhandenen -COF- und -COOH-Gruppen möglichst vollständig erhalten bleiben. Die Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren können gezielt für die Kopplung mit Radikalreaktionen mit olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren zur Propfung genutzt werden. Die -COF- und/oder -COOH-Gruppen können gezielt zur Kopplung von Agenzien/Substanzen, die mindestens eine weitere, reaktive oder reaktiv modifizierbare oder reaktiv aktivierbare funktionelle Gruppe besitzen, über Additions- und/oder Substitutionsreaktionen genutzt werden. Die Mono- und/oder Polymere, die an die entstandenen reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren und die Substanzen, die an -COOH- und/oder -COF-Gruppen ankoppelbar sind, können mit (di- oder poly-)funktionellen, mit gleichen oder verschiedenen reaktiven Gruppen ausgerüstet sein, wobei davon auch funktionelle Gruppen für Folgereaktionen zur (Oberflächen-)Modifizierung der Perfluor-Kunststoffe, bevorzugt als Pulver, geeignet sein können. Die Kopplung dieser Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere kann dabei in Dispersion oder in Substanz oder während der Schmelzmodifizierung/Schmelzeverarbeitung in Schmelze durchgeführt werden. Auf diese Weise können radikalisch gekoppelte Perfluor-Kunststoffe hergestellt werden.

Unter Dispersion soll erfindungsgemäß verstanden werden, dass ein Perfluorpolymer-Pulver oder Perfluor-Kunststoff-Pulver in einer Flüssigkeit ungelöst vorliegt und das Monomer-(Gemisch) die Flüssigkeit bildet oder gelöst in der Flüssigkeit vorliegt. Im Unterschuss an Flüssigkeit kann die Dispersion auch als pastöse Masse vorliegen.

Als radikalische Kopplung/reactive Umsetzung in Substanz wird verstanden, dass ein Perfluorpolymer-Pulver oder Perfluor-Kunststoff-Pulver als verwirbeltes oder fluidisiertes Pulver vorteilhafterweise unter Inertgas in Gegenwart eines Monomer-(Gemisches) zum erfindungsgemäßen modifizierten Perfluor-Kunststoff als Pulver umgesetzt wird.

Neben dem PTFE können alle weiteren Perfluorpolymer-Verbindungen, die in einer Strahlen- und/oder Plasmamodifizierung unter Sauerstoffeinfluss reaktive

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

11

Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren und -COOH- und/oder -COF-Gruppen bilden und besitzen, nach einer Bestrahlung und/oder Plasmabehandlung erfindungsgemäß eingesetzt und modifiziert/reakтив umgesetzt werden. Unter Perfluorpolymer-Verbindungen sollen alle perfluorierten Oligomere und Polymere ohne Wasserstoffatome in der Haupt- und Seitenkette, außer den Protonen an der Carbonsäurefunktion als -COOH, verstanden werden, wobei auch ein Teil der C-C-Bindungen über eine Etherbrücke realisiert sein kann. Dazu zählen beispielsweise PTFE (Polytetrafluorethylen), FEP (Poly[tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen]) und PFA (Poly[tetrafluorethylen-co-perfluoropropylvinylether]), sowie Teflon®AF (DuPont) und Cytop®, als eine spezielle Untergruppe der Fluorpolymere.

Selbstverständlich kann die Umsetzung in Schmelze oder in Lösung nur mit solchen strahlen- und/oder plasmamodifizierten Perfluorpolymeren, erfolgen, die in Lösung gehen oder in eine Schmelze umgewandelt werden können und so mit den niedermolekularen Substanzen und/oder Oligomeren und/oder Polymeren umgesetzt werden können.

Durch die Kopplung weisen die durch Radikalreaktionen und/oder durch Substitutionsreaktionen und/oder durch Additionsreaktionen modifizierten Perfluor-Kunststoffe nach Einarbeitung in eine Matrix verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften auf. Der Einsatz der erfindungsgemäß modifizierten Perfluor-Kunststoffe ist vor allem von Interesse bei Vorgängen, bei denen Gleitreibungsprozesse eine Rolle spielen. Durch die durch Radikalreaktionen und/oder durch Substitutionsreaktionen und/oder durch Additionsreaktionen realisierte Kopplung und/oder Kompatibilisierung mit dem Matrix-Material wird eine gute Anbindung und eine Verbesserung der Verschleißfestigkeit erreicht, da das PTFE-Korn bei mechanischer Belastung nicht aus dem Matrix-Material herausgerieben werden kann.

Da die vorteilhafterweise modifizierten PTFE-Substanz-/Monomer/Polymer-Verbindungen entweder mit Ppropf-Polymerästen mit der Matrix in direkter Wechselwirkung stehen und/oder über chemische Bindungen mit der Matrix durch reaktive Umsetzung in direkte Wechselwirkung gebracht worden sind, werden im

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

12

Vergleich zu den physikalischen Mischungen je nach Anbindungsgrad auch verbesserte Materialeigenschaften beobachtet.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung werden neue Materialien erhalten, die bei vergleichbaren Gleitreibungskoeffizienten verbesserte Verschleißfestigkeiten, d. h. eine erhöhte Lebensdauer in den Anwendungen aufweisen. Ferner wird durch Zugabe von perfluorierten Ölen wie PFPE (Perfluorpolyether) eine weitere Erniedrigung der Gleitreibungskoeffizienten und eine spürbare Verbesserung der Verschleißfestigkeit erzielt, wobei die erfindungsgemäßen vorteilhafterweise modifizierten PTFE-Monomer/Polymer-Verbindungen zusätzlich als Speichermedium fungieren.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert

Vergleichsbeispiel 1

PTFE-Mikropulver mit Styrol und Oligoamid

In einem Literkolben werden 100 g PTFE-Polymerisat (Zonyl MP 1600 - Polymerisat unbestrahlt, DuPont, unbehandelt) in 500 ml ϵ -Caprolactam bei 100°C dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Zur PTFE- ϵ -Caprolactam-Dispersion werden bei 100°C 50 ml Styrol (frisch destilliert) zudosiert und 4 Stunden gerührt. Anschließend wird der Ansatz unter Röhren 4 Stunden auf 240°C erwärmt. Das ϵ -Caprolactam dient dabei als Lösemittel.

Der Feststoff aus der Dispersion wird abgetrennt und abwechselnd gründlich einmal mit DMAc und danach mit Amidsäure gewaschen. Nach mehrfacher Durchführung der Prozedur wird mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung der abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulver ergab, dass mit dem unbestrahlten und unbehandelten PTFE-Mikropulver nur reines/unmodifiziertes PTFE im IR-Spektrum nachweisbar war, d. h. es fand keine Ppropf- bzw. Kopplungsreaktion statt. Die PTFE-Materialien wurden mit 10 Ma.-% in SEBS und auch in PA-6 im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Diese Materialien wurden als Vergleichssubstanzen für die tribologischen Untersuchungen eingesetzt.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

13

Beispiel 1**Modifizierung von bestrahlitem PTFE-Emulsionspolymerisat mit Styrol und Oligoamid**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten Festproduktes ergab sehr starke Polystyrol- und starke (Oligo-/Poly-)Amid-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für die chemisch Kopplung zwischen PTFE, Polystyrol und Oligo-/Polyamid. Im Vergleichsbeispiel 1 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Das so modifizierte PTFE-Material wurde mit 10 Ma.-% in SEBS im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigte das modifizierte PTFE-Material im Compound mit SEBS eine starke Erniedrigung des Verschleißwertes auf 55 % im Vergleich zur physikalischen Mischung mit SEBS (Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel 2**Modifizierung von bestrahlitem PTFE-Suspensionspolymerisat mit Styrol und Oligoamid**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon), die mit 500 kGy bestrahlt wurden, verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten Festproduktes ergab Polystyrol- und starke (Poly-)Amid-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für die chemisch Kopplung zwischen PTFE, Polystyrol und Oligo-/Polyamid. Im Vergleichsbeispiel 1 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Das so modifizierte PTFE-Material wurde mit 10 Ma.-% in PA-6 im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigte das modifizierte PTFE-Material

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

14

im Compound mit PA-6 eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 45 % im Vergleich zur physikalischen Mischung mit PA-6 (Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel 3

Modifizierung von plasmabehandeltem PTFE-Polymerisat mit Styrol und Oligoamid

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1, es werden jedoch 100 g PTFE-Polymerisat (Zonyl MP 1600 - Polymerisat unbestrahlt, DuPont, plasmabehandelt), verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung des gereinigten Festproduktes ergab sehr Polystyrol- und (Poly-)Amid-Absorptionen neben dem PTFE als Nachweis für die chemisch Kopplung zwischen PTFE, Polystyrol und Oligo-/Polyamid. Im Vergleichsbeispiel 1 war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Das so modifizierte PTFE-Material wurde mit 10 Ma.-% in SEBS im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzchen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigte das modifizierte PTFE-Material im Compound mit SEBS eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 75 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel 4:

Modifizierung von bestrahlitem PTFE-Emulsionspolymerisat - Gemisch aus Styrol und Maleinsäureanhydrid und Folgeumsetzung mit ϵ -Caprolactam

In einem Literkolben werden 100 g des frisch unter Sauerstoffeinfluss elektronenbestrahlten PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt) in 500 ml NMP bei Raumtemperatur dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült.

(a) Die Dispersion wird auf 100°C erwärmt. Es werden 25 ml Styrol und 25 g Maleinsäureanhydrid zudosiert und 4 Stunden gerührt. Anschließend werden 50 g ϵ -Caprolactam zudosiert, die Temperatur unter Röhren auf 200°C erhöht und 8 Stunden gerührt. Der Feststoff aus der Dispersion wird abgetrennt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

15

(b) Die Dispersion wird auf 100°C erwärmt. Es werden 25 ml Styrol und 25 g Maleinsäureanhydrid zudosiert und 4 Stunden gerührt. Der Feststoff aus der Dispersion wird abgetrennt und gründlich mit DMAc gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit 300 g geschmolzenem ϵ -Caprolactam versetzt und bei 240°C 8 Stunden gerührt, der Feststoff wird abgetrennt und mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung der abgetrennten gereinigten modifizierten PTFE-Pulver ergab in (a) und auch in (b) chemisch gekoppeltes PTFE-{Styrol-N(ϵ -capronsäure)maleimid}-oligoamid-Terpolymer neben den PTFE-Absorptionen.

Die so modifizierten PTFE-Materialien wurden mit 10 Ma.-% in PA-6 im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzchen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigten die modifizierten PTFE-Materialien im Compound mit PA-6 eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 60 % im Vergleich zur physikalischen Mischung mit PA-6 (Vergleichsbeispiel 1).

Vergleichsbeispiel 2:

PTFE-Mikropulver mit ϵ -Caprolactam

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Mikropulver (TF 9205, thermisch abgebaut, Dyneon) in einer Schmelze/Lösung in 500 ml ϵ -Caprolactam dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Die Dispersion wird auf 250°C erwärmt und 8 Stunden gerührt.

Der Feststoff wird abgetrennt und gründlich mit DMAc und danach mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab, dass nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar war, d. h. es fand keine Reaktion zwischen PTFE und dem ϵ -Caprolactam statt.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% des PTFE-Mikropulvers in ein Epoxidharz und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern wurden tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Versuch durchgeführt. Dieses Material wurde als Vergleichssubstanz für die tribologischen Untersuchungen eingesetzt.

Beispiel 5:**Modifizierung von bestrahlitem PTFE-Emulsionspolymerisat mit ε-Caprolactam**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 100 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt) verwendet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten gereinigten PTFE-Pulvers ergab, dass chemisch gekoppeltes PTFE-Oligoamid-Pfropfcopolymer vorlag, d. h. es fand eine Reaktion zwischen PTFE und dem ε-Caprolactam statt. Es lagen Amid-Absorptionen im IR neben dem PTFE vor bei gleichzeitigem Verschwinden der –COOH und –COF-Absorptionen im Spektrum. Im Vergleichsbeispiel 2, d. h. im Ansatz mit unbestrahltem und unbehandeltem PTFE-Mikropulver war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% an modifiziertem PTFE-Mikropulver in ein Epoxidharz und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern wurden tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Versuch durchgeführt. Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch modifizierte PTFE-Oligoamid-Material vergleichbare Gleitreibungskoeffizienten zur den physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzchen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 55 % im Vergleich zum den Material im Vergleichsbeispiel 2 auf.

Beispiel 6:**Modifizierung von bestrahlitem PTFE-Suspensionspolymerisat mit ε-Caprolactam**

Versuchsdurchführung und Aufarbeitung erfolgte analog Vergleichsbeispiel 2, es werden jedoch 100 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt) verwendet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten gereinigten PTFE-Mikropulvers ergab, dass chemisch gekoppeltes PTFE-Oligoamid-Pfropfcopolymer vorlag, d. h. es fand eine Reaktion zwischen PTFE und dem ε-Caprolactam statt. Es lagen Amid-Absorptionen im IR neben dem PTFE vor bei gleichzeitigem Verschwinden der –COOH und –COF-

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

17

Absorptionen im Spektrum. Im Vergleichsbeispiel 2, d. h. im Ansatz mit unbestrahltem und unbehandeltem PTFE-Mikropulver war nur reines PTFE im IR-Spektrum nachweisbar.

Nach der Einarbeitung von 15 Ma.-% an modifiziertem PTFE-Mikropulver in ein Epoxidharz und nach der Vernetzung in Form einer Platte und Herstellung von Probekörpern wurden tribologische Untersuchungen im Klötzen/Ring-Versuch durchgeführt. Die tribologischen Untersuchungen ergaben, dass das chemisch modifizierte PTFE-Oligoamid-Material vergleichbare Gleitreibungskoeffizienten zu den physikalischen Mischung aufweist, dass aber eine erhöhte Verschleißfestigkeit zu beobachten ist. Der Verschleiß beim Klötzen/Ring-Versuch mit dem chemisch gekoppelten Material wies eine Senkung des Verschleißes auf 65 % im Vergleich zum den Material im Vergleichsbeispiel 2 auf.

Beispiel 7:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit ε-Caprolactam und GMA

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Mikropulvers [PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt)] in einer Schmelze/Lösung in 500 ml ε-Caprolactam dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült.

Die Dispersion wird auf 250°C erwärmt und 8 Stunden gerührt. Die Dispersion wird auf 100°C abgekühlt und es werden katalytische Mengen an 2-Methylimidazol, 2 g Stabilisator und 20 ml Glycidymethacrylat (GMA) zugegeben und weitere 4 Stunden unter Stickstoff gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und gründlich mit DMAc und danach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab chemisch gekoppeltes PTFE-Oligoamid, an das GMA gekoppelt war. In einer Copolymerisation mit Styrol unter Zugabe eines Radikalkettenstarters konnte über IR eine Ppropfung/Kopplung mit Polystyrol nachgewiesen werden. In einer Vergleichsuntersuchung am Produkt, das nach der thermischen Behandlung 8 Stunden bei 250°C war eine Styrolkopplung am PTFE-Mikropulver nicht nachweisbar.

Das so modifizierte PTFE-Material wurde mit 10 Ma.-% in SEBS im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die

Reibungskoeffizienten im Klötzen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigte das modifizierte PTFE-Material im Compound mit SEBS eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 70 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel 8:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat GMA

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt) in einer Schmelze/Lösung in 500 ml DMAc dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült.

Zur Dispersion werden bei 100°C 20 ml Glycidymethacrylat (GMA) zudosiert und 8 Stunden gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und gründlich mit DMAc und danach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass an das PTFE Poly-GMA mit reaktiven Epoxygruppen chemisch gekoppelt vorlag. In einer Schmelzmodifizierungsreaktion des PTFE-(Poly-GMA)-Pulvers mit Carboxylgruppen-enthaltendem PBT in einem Laborkneter konnte eine Ppropfung/Kopplung mit PBT nachgewiesen werden.

Das so modifizierte PTFE-Material wurde mit 10 Ma.-% in PBT im Laborkneter eingearbeitet und die tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit dem Material aus unmodifiziertem PTFE-Pulver und PBT vergleichbar – dagegen zeigte das modifizierte PTFE-Material im Compound mit PBT eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 40 % im Vergleich zur physikalischen Mischung mit PBT.

Beispiel 9:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit ε-Caprolactam und GMA

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt) in einer Schmelze/Lösung in 500 ml ε-Caprolactam dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült.

Zur Dispersion werden bei 100°C 20 ml Glycidymethacrylat (GMA) zudosiert und 8 Stunden gerührt. Die Dispersion wird auf 240°C erwärmt und 4 Stunden unter Stickstoff gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und gründlich mit DMAc und danach

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

19

mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass an das PTFE Poly-GMA mit reaktiven Epoxygruppen und Oligoamid chemisch gekoppelt vorlag. In einer Schmelzemodifizierungreaktion mit Novolak in einem Laborkneter konnte eine Ppropfung/Kopplung mit dem Novolak nachgewiesen werden.

Die Verarbeitung dieses PTFE-Novolak-Systems zu Probekörpern und die tribologische Prüfung ergab, dass das Material einen vergleichbaren Reibungskoeffizienten und eine hohe Verschleißfestigkeit im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 2, in dem jedoch Epoxidharz die Matrix bildet, aufwies.

Beispiel 10:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit p-Aminophenol

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) in 500 ml DMAc dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Es werden 20 g p-Aminophenol zugegeben und bei 100°C 4 Stunden gerührt. Das Festprodukt wird abgetrennt und erst mit DMAc und dann mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab das als Amid chemisch gekoppelte p-Aminophenol am PTFE mit freien Phenolgruppen.

(a) In einer ersten Modifizierungsreaktion wurde GMA gekoppelt, das dann als Nachweis in einer Copolymerisation mit Styrol umgesetzt. Als Ppropfung/Kopplung konnten IR-spektroskopisch Polystyrol-Absorptionen nachgewiesen werden.

Die verpressten PTFE-Polystyrol-Produkte wiesen tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE und den Materialien aus Vergleichsbeispiel 1, und eine hohe Verschleißfestigkeit auf.

(b) In einer zweiten Modifizierungsreaktion wurde das PTFE-Pulver, an dem das p-Aminophenol gekoppelt wurde, zusammen mit 4,4'-Difluor-diphenylsulfon und 4,4'-Dihydroxy-diphenylether unter Zugabe eines Kondensationskatalysators nach bekannter Vorschrift zum Polysulfon umgesetzt. Nach der Abtrennung der löslichen Anteile an Polysulfon konnten am unlöslichen PTFE-Festprodukt IR-spektroskopisch Polysulfon-Absorptionsbanden nachgewiesen werden, d. h. das Polysulfon lag am PTFE chemisch gekoppelt vor.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

20

Die verpressten PTFE-Polysulfon-Produkte wiesen tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 11:**Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit 4,4'-Diaminodiphenylether**

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) in 500 ml DMAc dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Es werden 20 g 4,4'-Diaminodiphenylether zugegeben und bei 100°C 4 Stunden gerührt. Das Festprodukt wird abgetrennt und erst mit DMAc und dann mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab das als Amid chemisch gekoppelte 4,4'-Diaminodiphenylether am PTFE.

In Folgereaktionen wurden an das modifizierte PTFE-Mikropulver als Nachweis

- (a) GMA gekoppelt, an das dann in einer Copolymerisation Styrol gepropft und
- (b) Phenylisocyanat unter Bildung einer Harnstoffgruppe als Modell für die spätere kovalente Einbindung in Polyharnstoffe addiert,

IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

In einer Folgemodifizierung wurde nach bekannter Vorschrift das PTFE-Produkt in eine Polyimidsynthese aus Diisocyanat (Gemisch MDI mit TDI = 80 : 20) und Carbonsäuredianhydrid (Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid) in Dimethylacetamid (DMAc) eingesetzt. Nach Abtrennung der löslich Polyimid-Anteile konnte IR-spektroskopisch am PTFE gekoppeltes Polyimid nachgewiesen werden.

Die verpressten PTFE-Polyimid-Produkte wiesen tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine extrem hohe Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 12:**Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit 1,6-Aminohexanol**

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) in 500 ml

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

21

DMAc dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Es werden 20 g 1,6-Aminohexanol zugegeben und bei 100°C 4 Stunden gerührt. Das Festprodukt wird abgetrennt und erst mit DMAc und dann mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab das als Amid chemisch gekoppelte 1,6-Aminohexanol am PTFE. In einer Folgereaktion wurde als Nachweis Phenylisocyanat gekoppelt, das dann als Urethan IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Das so modifizierte PTFE-Pulver wurde in einem Laborkneter mit TPU in Schmelze umgesetzt. Nach Abtrennung der löslichen TPU-Anteile konnte IR-spektroskopisch chemisch gekoppeltes TPU nachweisen, das sich nicht vom PTFE über Lösen abtrennen ließ.

Das so modifizierte PTFE-Pulver wurde in einem Laborkneter weiterhin mit PBT (1), mit PET (2) und auch mit Polyesteresterelastomer (3) in Schmelze umgesetzt. Nach Abtrennung der löslichen Polyester-Anteile konnten in allen Fällen an PTFE-gekoppelte Polyester IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die verpressten Materialien aus diesen Versuchen wiesen tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr gute Verschleißfestigkeit gegenüber den reinen, nicht mit PTFE modifizierten Ausgangsmaterialien auf.

Beispiel 13:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit MDI (4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat)

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff), getempert, so dass vorrangig -COOH-Gruppen vorliegen, in 500 ml NMP (N-Methylpyrrolidon) dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Es werden 20 g MDI zugegeben und bei 200°C 8 Stunden gerührt, danach werden 10 g ε-Caprolactam zum Blockieren der freien Isocyanatgruppen zugesetzt. Das Festprodukt wird abgetrennt und erst mit DMAc und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet.

(a) 30 Ma.-%) des modifizierten PTFE-Pulvers werden in einem Laborkneter mit TPU in Schmelze umgesetzt und anschließend das lösliche TPU abgetrennt. Am unlöslichen Anteil wurde über IR-Spektroskopie neben den PTFE-Absorptionen auch TPU nachgewiesen.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr gute Verschleißfestigkeit gegenüber dem reinen, nicht mit PTFE modifiziertem Ausgangsmaterial.

(b) Das modifizierte PTFE-Pulver wird in NMP dispergiert und mit MDI und Trimellitsäureanhydrid nach bekanntem Verfahren zur Polyamidimidsynthese (PAI) erst 4 Stunden bei 140°C und dann noch 8 Stunden bei 180°C unter Stickstoff und Rückflusskühlung gerührt. Nach Abtrennung der löslichen PAI-Anteile konnte am PTFE-Rückstand chemisch gekoppeltes PAI nachgewiesen werden.

Die tribologischen Untersuchungen ergaben sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr gute Verschleißfestigkeit gegenüber dem reinen, nicht mit PTFE modifiziertem PAI.

Beispiel 14:

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat mit ε-Caprolactam mit anschließender anionischer PA-Polymerisation

In einem Literkolben werden 100 g des PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy bestrahlt), mit vorrangig COF-Gruppen, in einer Schmelze/Lösung in 500 ml Reinst-ε-Caprolactam dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Zum System werden unter Rühren 0,5 g Calciumhydrid zugegeben.

Die Dispersion wird langsam bis auf 180°C erwärmt. Während der Aufheizung des Reaktionssystems läuft die anionische Polymerisation ab.

Das PTFE-PA-6-Produkt wird abgetrennt.

Für die Analyse werden 2 g PTFE-PA-6-Festprodukt in Amelsensäure gelöst und die ungebundene PA-6-Matrix abgetrennt. Diese Operation wird 4-mal wiederholt. Das Festprodukt wird mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass chemisch gekoppeltes PTFE-Polyamid vorliegt.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

23

Das so, über anionische Polymerisation hergestellte PTFE-PA-6-Material wurde hinsichtlich der tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Reibungskoeffizienten im Klötzchen/Ring-Versuch waren in erster Näherung mit reinem PTFE und dem Material aus Vergleichsbeispiel 1 vergleichbar – dagegen zeigte dieses PTFE-PA-6-(Gusspolyamid)-Material eine Erniedrigung des Verschleißwertes auf 45 % im Vergleich zur physikalischen Mischung (Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel 15

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zum chemisch gekoppelten PTFE-Polyamidimid-Material (PTFE-PAI)

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 50 g Polyamidimid (Torlon, Solvay) in 250 ml NMP (getrocknet) unter Rühren bei 100 °C gelöst. Zur Lösung werden 10 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) zugegeben und dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Die Dispersion wird anschließend unter Rückflusserhitzung und Inertgasatmosphäre bei 200 °C 8 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50 °C wird das Festprodukt durch Fällen in Methanol abgetrennt und getrocknet.

Zum Nachweis der Kopplung werden ca. 5 g des gefällten Festproduktes in 20 ml NMP bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Abtrennung der löslichen PAI-Anteile wird nach dieser Prozedur 5-mal wiederholt. Dann wird der Rückstand abgefiltert und mit NMP und anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass PAI am PTFE nicht extrahierbar gekoppelt vorliegt.

Das verpresste PTFE-Polyamidimid-Produkt wies tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 16**Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zum chemisch gekoppelten PTFE-Polyamidimid-Material durch Direktsynthese**

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 250 ml NMP (getrocknet) vorgelegt und unter Rühren werden bei Raumtemperatur 10 g PTFE-Suspensionspolymerisat (TF 1750 von Dynon, mit 1000 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) und 63,5 g MDI (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat) zugegeben und dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Die Dispersion wird anschließend unter Inertgasatmosphäre bei 140 °C 1 Stunde gerührt. Danach werden 48 g TMAm (Trimellitsäureanhydrid) zugegeben und die Dispersion wird unter Rühren in Inertgasatmosphäre langsam auf 180 °C erwärmt und 8 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50 °C wird das Festprodukt durch Fällen in Methanol abgetrennt und getrocknet.

Zum Nachweis der Kopplung werden analog Beispiel 15, ca. 5 g des gefällten Festproduktes in 20 ml NMP bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Abtrennung der löslichen PAI-Anteile wird nach dieser Prozedur 5-mal wiederholt. Dann wird der Rückstand abgefrittet und mit NMP und anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass PAI am PTFE nicht extrahierbar gekoppelt vorliegt.

Das verpresste PTFE-Polyamidimid-Produkt wies wie in Beispiel 15 tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 17**Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zum chemisch gekoppelten PTFE-Polyimid-Material (PTFE-PI)**

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 50 g Polyimid (hergestellt aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und einem Gemisch aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Toluylendiisocyanat im Verhältnis 20 : 80 in NMP) in 250 ml NMP (getrocknet) unter Rühren bei 100 °C gelöst. Zur Lösung werden 10 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

25

Gegenwart von Luftsauerstoff) zugegeben und dispergiert/gerührt, entgast und mit Reinststickstoff gespült. Die Dispersion wird anschließend unter Rückflusserhitzung und Inertgasatmosphäre bei 200 °C 8 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50 °C wird das Festprodukt durch Fällen in Methanol abgetrennt und getrocknet.

Zum Nachweis der Kopplung werden ca. 5 g des gefällten Festproduktes in 20 ml NMP bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Abtrennung der löslichen Polyimid-Anteile wird nach dieser Prozedur 5-mal wiederholt. Dann wird der Rückstand abgefiltert und mit NMP und anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass Polyimid am PTFE nicht extrahierbar gekoppelt vorliegt.

Das verpresste PTFE-Polyimid-Produkt wies tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 18

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zum chemisch gekoppelten PTFE-Polyimid-Material (PTFE-PI) durch Direktsynthese

In einem 500 ml Dreihalskolben werden in 250 ml NMP (getrocknet, destilliert) unter Röhren 5 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 13,9 g und Toluylendiisocyanat (TDI; Mischung aus 2,4-TDI : 2,6-TDI = 80 : 20) und 10 g PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025 von Dynon, mit 1000 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff) zudosiert und bei 160 °C eine Stunde unter Reinststickstoff-Begasung gerührt. Zur Dispersion werden anschließend 32,2 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid zugegeben. Die Dispersion wird unter Röhren und Reinststickstoff-Begasung langsam auf 180 °C erwärmt und bei 180 °C 14 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf etwa 50 °C wird das Festprodukt durch Fällen in Methanol abgetrennt und getrocknet.

Zum Nachweis der Kopplung werden ca. 5 g des gefällten Materials in 20 ml NMP bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Abtrennung der löslichen Polyimid-Anteile wird nach dieser Prozedur 5-mal wiederholt. Dann wird der Rückstand abgefiltert und mit NMP und anschließend mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des

abgetrennten modifizierten PTFE-Mikropulvers ergab, dass Polyimid am PTFE nicht extrahierbar gekoppelt vorliegt.

Das verpresste PTFE-Polyimid-Produkt wies wie in Beispiel 16 tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 19

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zu chemisch gekoppeltem PTFE-Polyetheretherketon (PTFE-PEEK) durch Direktsynthese A

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Reinststickstoff-Begasung und Mikrodestille werden in 150 ml NMP (N-Methylpyrrolidon) 5 g p-Aminophenol-modifiziertes PTFE-Mikropulver (hergestellt nach Beispiel 10), 22,05 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 25,45 g bis-silyliertes Hydrochinon und im Überschuss 15 g wasserfreies Kaliumcarbonat in Gegenwart von Cäsiumfluorid als Katalysator vorgelegt und nach bekannter Vorschrift der PEEK-Herstellung umgesetzt.

Analyse: 30 ml dieser Dispersion werden nach dem Abkühlen zentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und erneut mit NMP aufgerührt und zentrifugiert. Anschließend wird der Feststoff mit Methanol aufgerührt, abgesaugt und getrocknet.

Die Festsubstanz wird in konzentrierte Schwefelsäure eingereührt und 4 Stunden bei 50 °C gerührt und über Nacht stehen gelassen (Sulfonierung der PEEK-Ketten). Die Dispersion wird vorsichtig abgefiltert und mit halbkonzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Nach Wechsel der Vorlage wird der Rückstand gründlich mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Die IR-Auswertung des abgetrennten Festproduktes ergab, dass am PTFE chemisch gekoppeltes PEEK (sulfoniert) vorliegt, das nicht extrahierbar war. In einer Vergleichsumsetzung, in die anstatt des modifizierten PTFE-Mikropulvers nur das thermisch abgebauten PTFE-Mikropulver TF 9205 von Dyneon eingesetzt wurde, konnte nach Abtrennung und Reinigung des Festproduktes IR-spektroskopisch nur das reine PTFE nachgewiesen werden, was indirekt die chemische Kopplung bestätigt.

Die Hauptmenge der Dispersion aus dem Ansatz wird nach Abkühlen auf ca. 50 °C in Methanol/Wasser (1:1) gefällt, abgesaugt, mit Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

27

Das verpresste PTFE-PEEK-Produkt wies tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 20

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zu chemisch gekoppeltem PTFE-Polyetheretherketon (PTFE-PEEK) durch Direktsynthese B

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Reinststickstoff-Begasung und Mikrodestille werden in 150 ml NMP 5 g frisch bestrahltes, nicht nachbehandeltes PTFE-Mikropulver (aus PTFE-Emulsionspolymerisat TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff, mit vorrangig Carbonylfluoridgruppen am PTFE), 22,05 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 25,45 g bisilyliertes Hydrochinon und im Überschuss 15 g wasserfreies Kaliumcarbonat in Gegenwart von Cäsiumfluorid als Katalysator vorgelegt und nach bekannter Vorschrift der PEEK-Herstellung umgesetzt.

Analyse: Aufarbeitung gemäß Beispiel 19; Die IR-Auswertung des abgetrennten Festproduktes ergab, dass analog Beispiel 19 am PTFE chemisch gekoppeltes PEEK (sulfonierte), das nicht extrahierbar war.

Die Hauptmenge der Dispersion wird gemäß Beispiel 19 aufgearbeitet.

Das verpresste PTFE-PEEK-Produkt wies tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf.

Beispiel 21

Modifizierung von PTFE-Emulsionspolymerisat zu chemisch gekoppeltem PTFE-Polyetheretherketon (PTFE-PEEK)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Reinststickstoff-Begasung und Mikrodestille werden in 150 ml Diphenylsulfon 30 g PEEK bei 320 °C unter Rühren gelöst. Die Lösung wird auf ca. 270 °C abgekühlt und es werden 5 g frisch bestrahltes, nicht nachbehandeltes PTFE-Mikropulver (aus PTFE-Emulsionspolymerisat TF 2025 von Dyneon, mit 500 kGy frisch bestrahlt in Gegenwart von Luftsauerstoff, mit vorrangig Carbonylfluoridgruppen am PTFE)

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

28

zugegeben; 2 Stunden bei 270 °C und noch einmal 1 Stunde bei 320 °C gerührt. Beim Abkühlen fällt das Polymer aus.

Analyse: Nach Abkühlen der Dispersion auf ca. 180 °C werden ca. 100 ml NMP zugegeben und 50 ml dieser Dispersion werden anschließend wie in Beispiel 19 aufgearbeitet. Die IR-Auswertung des abgetrennten Festproduktes ergab chemisch gekoppeltes PEEK (sulfoniert) am PTFE, das nicht extrahierbar war.

Die Hauptmenge der mit NMP verdünnten Dispersion wird wie in Beispiel 19 aufgearbeitet.

Das verpresste PTFE-PEEK-Produkt wies tribologisch sehr niedrige Reibungskoeffizienten, vergleichbar mit reinem PTFE, und eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf.

WO 2005/042597

PCT/EP2004/052621

29

Patentansprüche

1. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe, bestehend aus unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten Perfluorpolymeren, deren Oberfläche gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, wobei über einige oder alle Gruppen und/oder an einige oder alle Zentren durch nachfolgende Reaktionen weitere niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Substanzen und/oder olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch ungesättigte Oligomere und/oder olefinisch ungesättigte Polymere oder deren Gemische gekoppelt sind.
2. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 1, bei denen das Perfluorpolymer unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert ist.
3. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 2, bei denen das Perfluorpolymer mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
4. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 2, bei denen das Perfluorpolymer mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert ist.
5. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 1, bei denen als Perfluorpolymer PTFE eingesetzt ist.
6. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 1, bei denen die nachfolgenden Reaktionen Radikalreaktionen und/oder Substitutionsreaktionen und/oder Additionsreaktionen sind.
7. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 6, bei denen an die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch ungesättigte Oligomere oder olefinisch ungesättigte Polymere durch (Co-)Polymerisation und/oder durch Ppropfung gekoppelt sind.

8. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 6, bei denen über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF-Gruppen Substanz(en) an die entstandenen Ester- und/oder Amidbindungen gekoppelt sind.
9. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 8, bei denen an die Substanz(en), die über Ester- und/oder Amidbindungen gekoppelt sind, mindestens eine weitere funktionelle Gruppe gebunden ist.
10. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 6, bei denen über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF-Gruppen aliphatische Aminoverbindungen und/oder aromatische Aminoverbindungen und/oder Alkylaryl-Aminoverbindungen mit mindestens einer weiteren primären und/oder sekundären Aminogruppe oder mindestens einer weiteren reaktiven oder reaktiv modifizierbaren oder reaktiv aktivierbaren funktionellen Gruppe gekoppelt sind.
11. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 10, bei denen als weitere, reaktive oder reaktiv modifizierbare oder reaktiv aktivierbare funktionelle Gruppe Carbonsäureanhydrid, Carbonsäureanhydrid-Derivat, die auch als Dicarbonsäure- und/oder Carbonsäurehalbester-Verbindung zum Anhydrid recycelbar sind, -COOH, -CO-Halogen, -COOR, -CO-OOR, -O-CO-OR, -SO₃H, -SO₂NRR*, -SO₂N₃, -SO₂-Halogen, aliphatische und/oder aromatische -OH, aliphatische und/oder aromatische -SH, (Meth-)Acrylester, Allyl, und andere olefinisch ungesättigte polymerisierbare Verbindungen und/oder Polymere, Cyanhydrin, -NCO, -NH-CO-OR, -NH-CS-OR, -NR*-CO-NR**R***, -N*-CS-R**R*** -CHO, -COR gekoppelt sind, wobei R, R*, R** und/oder R*** Alkyl-X_m, Aryl-X_n oder Alkyaryl-X_o bedeuten oder wobei R, R*, R** und/oder R*** an N gebunden auch H bedeuten kann und wobei X gleiche oder auch verschiedene funktionelle Gruppen bedeuten und bei m, n und o mit Zahlen größer/gleich 0 bedeuten.
12. Modifizierte Perfluor-Kunststoffe nach Anspruch 6, bei denen an die reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch ungesättigte Oligomere oder olefinisch ungesättigte Polymere durch (Co-)Polymerisation und/oder durch Ppropfung gekoppelt sind und über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF-Gruppen Substanz(en) an die

entstandenen Ester- und/oder Amidbindungen gekoppelt sind und über Reaktionen mit den -COOH- und/oder -COF-Gruppen aliphatische Aminoverbindungen und/oder aromatische Aminoverbindungen und/oder Alkylaryl-Aminoverbindungen mit mindestens einer weiteren primären und/oder sekundären Aminogruppe oder mindestens einer weiteren reaktiven oder reaktiv modifizierbaren oder reaktiv aktivierbaren funktionellen Gruppe gekoppelt sind.

13. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Perfluor-Kunststoffen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierte Perfluorpolymere, die gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, durch Substitutionsreaktionen und/oder durch Additionsreaktionen und/oder durch Radikalreaktionen reaktiv mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen und/oder olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder olefinisch ungesättigten Oligomeren und/oder olefinisch ungesättigten Polymeren umgesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Perfluorpolymere strahlenchemisch modifiziert werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Perfluorpolymere mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy strahlenchemisch modifiziert werden.
16. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Perfluorpolymere mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch modifiziert werden.
17. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem als Perfluorpolymer PTFE in kompakter oder Pulverform eingesetzt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das strahlenchemisch modifizierte die Perfluorpolymer-Pulver durch nachfolgendes Temperiern bei niedrigen Temperaturen unter Erhalt der -COF-Gruppen und der reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren behandelt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-Pulver durch nachfolgendes Temperiern mit feuchter Luft behandelt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren mit olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder olefinisch ungesättigten Oligomeren und/oder olefinisch ungesättigten Polymeren umgesetzt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Uretidiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.
23. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die Hydroxygruppen und/oder Epoxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen > 150°C reaktiv umgesetzt werden.
24. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die -COF-Gruppen mit einer Lactam-verbindung oder einer Alkoholverbindung umgesetzt werden.

WO 2005/042597

33

PCT/EP2004/052621

25. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Uretdiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen $\geq 200^{\circ}\text{C}$ reaktiv umgesetzt werden.
26. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren mit olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder olefinisch ungesättigten Oligomeren und/oder olefinisch ungesättigten Polymeren umgesetzt wird und die -COOH und/oder -COF-Gruppen mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Amidgruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Isocyanatgruppen und/oder blockierte/geschützte Isocyanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Uretdiongruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen $> 150^{\circ}\text{C}$ reaktiv umgesetzt werden oder die -COOH- und/oder -COF-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Substanzen, die Hydroxygruppen und/oder Epoxygruppen enthalten, mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe im (Makro-)Molekül, die zu chemische Folgereaktionen befähigt sind, bei Temperaturen $> 150^{\circ}\text{C}$ reaktiv umgesetzt werden oder die -COF-Gruppen mit einer Lactamverbindung oder einer Alkoholverbindung umgesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F259/08 C08F8/06 C08F291/18 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 494 702 A (RECHERCHES TECH INDLES) 28 May 1982 (1982-05-28) example 1 page 4; figure 1 | 1-26 |
| X | US 4 179 401 A (GARNETT, JOHN L ET AL) 18 December 1979 (1979-12-18) column 5, lines 66,67; claim 5; examples | 1-26 |
| X | US 4 129 617 A (MACHI ET AL) 12 December 1978 (1978-12-12) column 3, line 66 - column 4, line 8; claims | 1-26 |
| X | US 2003/199639 A1 (COATES MICHAEL ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23) claims; examples | 1-26 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family.

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|--|--|
| 18 February 2005 | 28/02/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 91 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Baekelmans, D |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052621

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 3 298 942 A (MAGAT MICHEL ET AL) 17 January 1967 (1967-01-17) the whole document | 1-26 |
| A | GB 1 495 297 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 14 December 1977 (1977-12-14) the whole document | 1-26 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052621

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|----|------------------|--|---|--|
| FR 2494702 | A | 28-05-1982 | FR | 2494702 A1 | 28-05-1982 |
| US 4179401 | A | 18-12-1979 | AU GB JP | 8277575 A 1519462 A 51048792 A | 06-01-1977 26-07-1978 27-04-1976 |
| US 4129617 | A | 12-12-1978 | JP JP JP FR GB | 1128971 C 51145592 A 57018530 B 2330703 A1 1548990 A | 24-12-1982 14-12-1976 17-04-1982 03-06-1977 18-07-1979 |
| US 2003199639 | A1 | 23-10-2003 | US AU EP WO | 2004033358 A1 2003216264 A1 1499664 A1 03091318 A1 | 19-02-2004 10-11-2003 26-01-2005 06-11-2003 |
| US 3298942 | A | 17-01-1967 | FR FR FR BE BE CH CH DE DE DE FR GB GB LU | 72416 E 72867 E 72899 E 547688 A 572100 A 351407 A 392072 A 1720449 A1 1292387 B 1103583 B 1130099 A 801528 A 883728 A 34364 A | 13-04-1960 29-07-1960 29-07-1960 15-01-1961 15-05-1965 13-04-1972 10-04-1969 30-01-1957 17-09-1958 06-12-1961 |
| GB 1495297 | A | 14-12-1977 | AT BE CH DD DE FR JP NL AT LU | 339598 B 823324 A1 617941 A5 112589 A3 2456869 A1 2295970 A1 51075001 A 7416010 A 963774 A 71551 A1 | 25-10-1977 13-06-1975 30-06-1980 20-04-1975 10-06-1976 23-07-1976 29-06-1976 11-06-1976 15-02-1977 17-06-1975 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052621

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F259/08 C08F8/06 C08F291/18 C08F8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | FR 2 494 702 A (RECHERCHES TECH INDLES) 28. Mai 1982 (1982-05-28) Beispiel 1 Seite 4; Abbildung 1 | 1-26 |
| X | US 4 179 401 A (GARNETT, JOHN L ET AL) 18. Dezember 1979 (1979-12-18) Spalte 5, Zeilen 66,67; Anspruch 5; Beispiele | 1-26 |
| X | US 4 129 617 A (MACHI ET AL) 12. Dezember 1978 (1978-12-12) Spalte 3, Zeile 66 – Spalte 4, Zeile 8; Ansprüche | 1-26 |
| X | US 2003/199639 A1 (COATES MICHAEL ET AL) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) Ansprüche; Beispiele | 1-26 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 18. Februar 2005 | 28/02/2005 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Baekelmans, D |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052621

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 3 298 942 A (MAGAT MICHEL ET AL) 17. Januar 1967 (1967-01-17) das ganze Dokument | 1-26 |
| A | GB 1 495 297 A (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 14. Dezember 1977 (1977-12-14) das ganze Dokument | 1-26 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052621

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--|---|--|--|
| FR 2494702 | A | 28-05-1982 | FR | 2494702 A1 | | 28-05-1982 |
| US 4179401 | A | 18-12-1979 | AU GB JP | 8277575 A 1519462 A 51048792 A | | 06-01-1977 26-07-1978 27-04-1976 |
| US 4129617 | A | 12-12-1978 | JP JP JP FR GB | 1128971 C 51145592 A 57018530 B 2330703 A1 1548990 A | | 24-12-1982 14-12-1976 17-04-1982 03-06-1977 18-07-1979 |
| US 2003199639 | A1 | 23-10-2003 | US AU EP WO | 2004033358 A1 2003216264 A1 1499664 A1 03091318 A1 | | 19-02-2004 10-11-2003 26-01-2005 06-11-2003 |
| US 3298942 | A | 17-01-1967 | FR FR FR BE BE CH CH DE DE DE DE FR GB GB LU | 72416 E 72867 E 72899 E 547688 A 572100 A 351407 A 392072 A 1720449 A1 1292387 B 1103583 B 1130099 A 801528 A 883728 A 34364 A | | 13-04-1960 29-07-1960 29-07-1960 15-01-1961 15-05-1965 13-04-1972 10-04-1969 30-01-1957 17-09-1958 06-12-1961 |
| GB 1495297 | A | 14-12-1977 | AT BE CH DD DE FR JP NL AT LU | 339598 B 823324 A1 617941 A5 112589 A3 2456869 A1 2295970 A1 51075001 A 7416010 A 963774 A 71551 A1 | | 25-10-1977 13-06-1975 30-06-1980 20-04-1975 10-06-1976 23-07-1976 29-06-1976 11-06-1976 15-02-1977 17-06-1975 |